

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 57105442

PUBLICATION DATE : 30-06-82

APPLICATION DATE : 23-12-80

APPLICATION NUMBER : 55182323

APPLICANT : DAIKIN IND LTD;

INVENTOR : KAWACHI MASA HARU;

INT.CL. : C08L 27/18 C08K 7/04 C09K 3/10 //(C08L 27/18 , C08L 67/00)

TITLE : FILLER-CONTAINING POLYTETRAFLUOROETHYLENE MOLDING POWDER AND FLUOROPLASTIC MOLDED PRODUCT

ABSTRACT : PURPOSE: To prepare the titled molding powder giving a fluoroplastic molded product such as packing, oil seal, etc. having high relative abrasion resistance to light alloys, by compounding an aromatic heat-resistant resin with pulverized carbon fiber.

CONSTITUTION: A molding powder obtained by compounding (A) 45~89wt% polytetrafluoroethylene resin powder having an average particle diameter of $\leq 100\mu$, (B) 45~10% aromatic heat-resistant resin, and (C) 10~1% pulverized carbon fiber having a diameter of $3\sim 30\mu$ and an average length of $10\sim 1,000\mu$, is formed to a packing, an oil seal, etc. The aromatic heat-resistant resin is e.g. polyoxybenzoyl polyester, polyarylene sulfide, etc.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—105442

⑤Int. Cl.³
C 08 L 27/18
C 08 K 7/04
C 09 K 3/10
// (C 08 L 27/18
67/00)

識別記号

C A M

庁内整理番号

7102—4 J
6911—4 J.
6526—4 H

⑬公開 昭和57年(1982)6月30日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ファイラー入りポリテトラフルオロエチレン成
形用粉末及びフッ素樹脂製品

175番地26号

⑯特 願 昭55—182323

⑰出 願 昭55(1980)12月23日

⑱発 明 者 堀内典恒

千葉県真砂3丁目17番地2棟20
9号

⑲発 明 者 原田博

佐倉市城253番地15号

⑳発 明 者 清水秋雄

千葉県東葛飾郡沼南町高柳新田

⑱発 明 者 小池保義

東京都江戸川区東瑞江2丁目37
番地

⑲発 明 者 中村幸治

茨木市三島丘2—21—9

⑳出 願 人 株式会社阪上製作所

東京都墨田区錦糸4丁目17番6
号

㉑代 理 人 弁理士 浅村皓

外 4 名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

ファイラー入りポリテトラフルオロエチレン成形
用粉末及びフッ素樹脂製品

2. 特許請求の範囲

(1) 平均粒径^係100ミクロン以下のポリテトラフルオロエチレン樹脂粉末45～89重量%、芳香族系耐熱樹脂45～10重量%及び炭素繊維粉末10～1重量%を含有するファイラー入りポリテトラフルオロエチレン成形用粉末。

(2) 芳香族系耐熱樹脂がポリオキシベンザイルポリエステルである特許請求の範囲第1項記載のファイラー入りポリテトラフルオロエチレン成形用粉末。

(3) 芳香族系耐熱樹脂がポリアリーレンサルファイドである特許請求の範囲第1項記載のファイラー入りポリテトラフルオロエチレン成形用粉末。

(4) 平均粒径100ミクロン以下のポリテトラフルオロエチレン樹脂粉末45～89重量%、芳香族系耐熱樹脂45～10重量%及び炭素繊維粉末

10～1重量%を含有するファイラー入りポリテトラフルオロエチレン成形用粉末を成形して得られるフッ素樹脂製品。

(5) 芳香族系耐熱樹脂がポリオキシベンザイルポリエステルである特許請求の範囲第4項記載のフッ素樹脂製品。

(6) 芳香族系耐熱樹脂がポリアリーレンサルファイドである特許請求の範囲第4項記載のフッ素樹脂製品。

(7) パッキン又はオイルシールである特許請求の範囲第4項記載のフッ素樹脂製品。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリテトラフルオロエチレン樹脂を基体とし、これに特殊なファイラーを配合したファイラー入りポリテトラフルオロエチレン成形用粉末及びこの成形用粉末を成形して得られるフッ素樹脂製品、とくに軽合金に対して高度の相対的耐摩耗性を有するパッキン及びオイルシールに関するものである。

従来、相対的に運動する軽合金部材の摺動面に

於ける圧力媒体のパッキン及びオイルシールの材料としては、

- (1) ポリテトラフルオロエチレン樹脂に芳香族系耐熱樹脂を配合したもの、
- (2) ポリテトラフルオロエチレン樹脂に炭素繊維又はガラス繊維又はグラファイトを配合したもの、
- (3) ポリテトラフルオロエチレン樹脂に芳香族系耐熱樹脂を配合し、更に、ガラス繊維又はグラファイトを配合したもの、

を使用していたが何れも相手軽合金とパッキン及びオイルシール自体の摩耗が大きいため短期間で漏れを生じる欠点があつた。

本発明の目的は、芳香族系耐熱樹脂と炭素繊維を配合したポリテトラフルオロエチレン樹脂を使用することによつて、相手軽合金とパッキン及びオイルシール自体に対して高度の相対的耐摩耗性を有するパッキン及びオイルシールを提供すること、及びこのような相対的耐摩耗性のすぐれた製品を得ることのできるファイラー入りポリテトラフルオロエチレン成形用粉末を提供することである。

3

のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（たとえばパーフルオロ（プロピルビニルエーテル））などがあげられ、これらで変性された共重合体はポリテトラフルオロエチレン同様、熔融加工性を有しない。これら重合体は平均粒径100ミクロン以下、好ましくは10～50ミクロンに粉碎した粉末として使用される。

本発明に使用されうる芳香族系耐熱樹脂はポリオキシベンゾイルポリエステル、ポリアリーレンサルファイド等の耐熱性合成樹脂である。このうちポリオキシベンゾイルポリエステルは、一般に次式(I)の反復単位を持つ合成樹脂である。



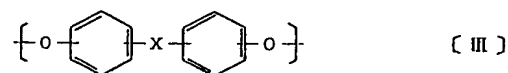
この化合物は上記反復単位の外に下記〔II〕及び〔III〕式の反復単位を含む共重合体の形であつてもよい。




本発明のファイラー入りポリテトラフルオロエチレン成形用粉末は芳香族系耐熱樹脂と炭素繊維を配合したポリテトラフルオロエチレン樹脂より成るものであつて、各々の原料の配合割合は平均粒径100ミクロン以下のポリテトラフルオロエチレン樹脂粉末45～89重量%、芳香族系耐熱樹脂45～10重量%、炭素繊維10～1重量%の範囲にあり、この配合割合の範囲内でその成形体であるフッ素樹脂製品はより高度の相対的耐摩耗性を有することが見出された。

本発明のファイラー入りポリテトラフルオロエチレン成形用粉末の製造に使用する平均粒径100ミクロン以下のポリテトラフルオロエチレン樹脂粉末は、重合後のポリテトラフルオロエチレン樹脂の粗粉末を微粉碎して得られるテトラフルオロエチレンの単独重合体、2重量%以下の共重合可能な単量体で変性されたテトラフルオロエチレンの共重合体が含まれる。前記変性剤の例としては、炭素数3～6個のパーフルフロアルケン（たとえばヘキサフルオロプロピレン）、炭素数3～6個

4



（Xは—O—又は—SO₂—である）

前記ポリアリーレンサルファイドは例えばアメリカ特許第3,354,129号明細書記載の方法で製造せられる合成樹脂で、その代表的なものは（)なる反復単位を有するポリフェニレンサルファイドである。

本発明に使用する炭素繊維粉末は、炭素繊維を微粉碎したもので、各粒子の直径は3～30ミクロン程度、平均長は10～1000ミクロン程度である。

ポリテトラフルオロエチレンへの前記各ファイラーの混合のしかたは通常乾式混合、湿式混合いずれの方法によつても可能であるが、近年成形の自動化が重視して行なわれるのに伴ない、粉末の取扱い性とくに粉末流動性を改良し、高い見掛け比重を有するファイラー入り成形粉末として集塊化造粒して使用することが好ましい。

かかる集塊化造粒の方法には、大別して乾式法と湿式法とがある。このうち前者は水を使用しない方法をいい、その代表的なものとしては、ポリテトラフルオロエチレンとファイラーとをポリテトラフルオロエチレンを湿潤することのできる液体、たとえば四塩化炭素、アセトン、トリクロロエチレン、フッ化塩化炭化水素などの有機液体で湿潤させて、攪拌などの機械力を作用させる方法（特公昭44-22620号）が知られている。後者の方法は水を使用する方法をいい、代表例は前記乾式法のポリテトラフルオロエチレン、ファイラーおよび有機液体の混合物を水中で攪拌して集塊化させる方法（特公昭44-22619号等）である。こうして集塊化造粒して得られる粉末は、粒度が100～1000ミクロン、見掛け比重が0.4～0.9、とくに0.5～0.8であり、特開昭49-33943号に記載された方法（ただし、上下ホッパーの出口直径を12mmに変更）によつて測定された粉末流動度が2以上、好ましくは3～7である灰色ないし暗灰色の粉末である。

7

実施例1～9、比較例1～12

平均粒径35ミクロンのポリテトラフルオロエチレン樹脂粉末に対して芳香族系耐熱樹脂としてポリオキシベンゾイルポリエステル粉末である住友化学(株)の「エコノールB-101」及び10～15ミクロンの平均直径と10.0～200ミクロンの平均長の炭素繊維粉末とを表1に示す重量比で均一に配合して本発明のファイラー入りポリテトラフルオロエチレン成形用粉末を調製した。

この粉末を常法により成形し方形断面のリング状パッキンを作製し、これを油圧作動シール機構における回転軸に装着すると共に相手軽合金としてJIS H 5202 アルミニウム合金鋳物AC4C-T6のシリンダ内面に於て80 kg/cm²の油圧圧力下で回転摺動させ、このパッキン自体の摩耗量及び相手軽合金シリンダの最大摩耗深さを測定した。結果を表1に示す。

比較のためにポリテトラフルオロエチレン、ポリオキシベンゾイルポリエステル及び炭素繊維粉末を含有するが、その重量比が特許請求の範囲に

本発明のファイラー入りポリテトラフルオロエチレン成形用粉末は、圧縮予備成形及び330～400℃程度の温度条件下における焼成から成る周知の方法によつて成形されるものである。その成形方法にはラム押出成形、等圧成形、自動成形等も包含される。

本発明のファイラー入りポリテトラフルオロエチレン粉末及びこれを成形して得られるフッ素樹脂製品には、基本的に前記の特性を損なわない限り着色剤、充填剤、帯電防止剤等の各種改質剤を添加することができる。

本発明のフッ素樹脂製品は、前述のとおり、相手材及び自己製品の摺動摩耗の総量によつて表われる相対的耐摩耗性に関してとくにすぐれた特性を有する上に、圧縮強度及び圧縮変形性等に関しても改良された機械的性質を具備しており、パッキン、オイルシールの外に軸受等として有用である。

次に、本発明による作用効果について実施例及び比較例をあげて説明する。

8

規定された範囲外の成形用粉末（比較例1, 2）および従来公知の成形用粉末（比較例3～12）を調製し、実施例1～9と同様にリング状パッキンを作製し、パッキン自体の摩耗量及び相手軽合金シリンダの最大摩耗深さを測定した。結果を表1に示す。

表1に示した実施例及び比較例の結果を対比すれば、本発明のパッキン及びオイルシールは、相手軽合金とパッキン及びオイルシールに対して高度の相対的耐摩耗性を有するものであることが認められた。

		実 施 例									比 較 例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
材 料 の 重 量 比 (%)	ポリテトラフルオロエチレン	89	85	74	72	70	68	65	55	45	95	40	90	70	50	99	95	90	85	85	70	70
	ポリオキシベンゾイルポリエステル	10	10	25	25	25	25	25	35	45	4	50	10	30	50						25	25
	炭 素 繊 維 粉 末	1	5	1	3	5	7	10	10	10	1	10				1	5	10				
	ガ ラ ス 繊 維 粉 末																		15		5	
	グ ラ フ ア イ ト																			15		5
試 験 結 果	パッキンの摩耗量(%)	0.11	0.08	0.10	0.04	0.03	0.03	0.02	0.07	0.13	0.21	0.19	0.29	0.27	0.35	0.28	0.21	0.15	0.32	0.24	0.31	0.20
	縦合金シリンダの最大摩耗深さ(μm)	52	63	49	30	35	38	67	60	55	80	83	100	88	74	79	105	161	273	72	125	96

11

実施例10、11、比較例13

実施例1と同じ原料粉末を、ポリテトラフルオロエチレン樹脂粉末70重量部、ポリオキシベンゾイルポリエステル粉末25重量部及び炭素繊維5重量部の割合で均一に混合した(この混合粉末を粉末Aと称す)。この混合粉末A 1kgに対し潤滑剤としてトリクロロトリフルオロエタンを0.4ℓの割合で用いてV型ブレンダーにより転動造粒処理を行なった。処理後10メッシュ篩により粗大粒子を除去し篩下の造粒粉末を成形用粉末として取得した。この粉末の平均粒径は450ミクロン、見掛け密度は0.4、粉末流動度は3であつた(この粉末を粉末Bと称す)。

さらに以上とは別に粉末Aの調製において炭素繊維を使用せずに混合粉末を調製した(この混合粉末を粉末Cと称す)。

以上の粉末A、B、Cについて、摩耗係数、動摩擦係数、圧縮弾性率、圧縮強度(25%変形)及び定荷重変形率を測定した。その結果を表2に示す。なお、前記各物性の測定方法は次のとおり

である。

圧縮強度及び圧縮弾性率：予備成形圧力500kg/cm²、温度370℃で5.5時間焼成後、降温速度50℃/hrで冷却して得られた50mmφ×50mmℓの成形品から加圧平行方向に10mmφ×20mmℓの試料を作成し、圧縮変形(%)に対する圧縮強度を自動的に記録して測定し、25%変形時の圧縮強度及び弾性変形範囲における変形率を圧縮弾性率として求める。

定荷重変形：圧縮強度測定用に作製した成形品から加圧平行方向に11.3mmφ×10mmℓの試料を作成し、ASTM D621に準拠し、24℃、140kg/cm²及び24時間の条件下に圧縮クリープ、全変形及び永久変形の割合(%)を求める。圧縮クリープ(%)は負荷後24時間の全変形(%)より負荷後10秒の変形(%)を差引いた値である。

動摩擦係数：鈴木式摩擦摩耗試験機を用い、相手材SUS-403、荷重4kg/cm²及び速度1m/secの条件下で測定する。

12

—354—

13

摩耗係数：圧縮強度測定用に作製した成形品から
 外径及び内径が25.6 mm及び20 mmで長さが
 15 mmの試料を切りとり、鈴木式摩擦摩耗試験
 機により、相手材 SUS-27、荷重4 kg/cm²、
 速度1 m/sec及び試験時間65時間の条件下
 に測定し、次式によつて摩耗係数を求める。
 $k = 0.0385w$ k : 摩耗係数 (mm/Km · kg/cm²)
 w : 摩耗量

番 号	実 施 例	比 較 例	
		10	11
粉 末	A	B	C
摩耗係数 (mm/Km · kg/cm ²)	2.9×10 ⁻⁵	2.3×10 ⁻⁵	2.04×10 ⁻⁵
動摩擦係数	0.24	0.17	0.26
圧縮弾性率 (kg/cm ²)	10.5×10 ⁻³	10.1×10 ⁻³	10.3×10 ⁻³
圧縮強度 (25%変形) (kg/cm ²)	332	318	300
定荷重変形 (φ)	5.1	4.9	6.8
ク リ ー プ 変 形	8.2	8.3	10.3
全 変 形	4.2	3.9	5.3

14

15

第1頁の続き

発 明 者 内田達郎
 大阪市住吉区我孫子東1-55-1
 発 明 者 河内正治
 西宮市上ヶ原十番町1-5
 出 願 人 ダイキン工業株式会社
 大阪市北区梅田1丁目12番39号

手続補正書

昭和56年3月6日

特許庁長官殿

- 事件の表示
昭和55年特許願第182323号
- 発明の名称 ファイラー入りポリテトラフルオロエチレン成形用粉末及びフッ素樹脂製品
- 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 株式会社 阪上製作所 (ほか1名)
氏 名 (名称)
4. 代 理 人
居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ング 3 3 1
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
氏 名 (6669) 浅 村 皓
- 補正命令の日付
昭和 年 月 日
- 補正により増加する発明の数
- 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄
- 補正の内容 別紙のとおり

(1) 明細書第13頁下から第2行の「sus -

403」を「sus - 306」に訂正する。

(2) 同第14頁第4行の「sus - 27」を

「sus - 306」に訂正する。